

---

Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8700881**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor het afscheiden van produkt uit een homogeen katalysatorsysteem-bevattend reaktiemengsel.**
- ⑤1 Int.Cl.: B01D 13/00, B01J 31/40, B01J 31/24.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.  
Postbus 302  
2501 CH 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8700881.
- ②2 Ingediend 14 april 1987.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ③2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 1 november 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

# WERKWIJZE VOOR HET AFSCHIEDEN VAN PRODUKT UIT EEN HOMOGEEEN KATALYSATORSYSTEEM-BEVATTEND REAKTIEMENGSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze  
5 voor het afscheiden van produkt uit een homogeen  
katalysatorsysteem-bevattend reaktiemengsel met behulp van  
een membraan.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding  
betrekking op een werkwijze voor het selectief afscheiden  
10 van reaktieprodukten uit een reaktiemengsel dat een homogeen  
katalysatorsysteem, bestaande uit een organometaal complex  
van een overgangsmetaal uit de groep VIII of VII-a of Va van  
het periodiek systeem volgens Mendelejev, zoals nikkel,  
rhodium, vanadium, palladium of cobalt en liganden zoals  
15 fosfor, arseen of antimoon derivaten, bevat naast  
verschillende organische componenten.

Een dergelijk reaktiemengsel kan bijvoorbeeld de reaktanten  
zoals olefinen, koolmonoxide en waterstof, en gevormde  
eindprodukten zoals aldehyden, alcoholen, ketonen en  
20 organische zuren bevatten.

Bovendien kunnen in een dergelijk reaktiemengsel extra in  
deze metaalcomplexen opgenomen liganden voorkomen.  
Voorbeelden van zulke liganden zijn meer in het bijzonder  
trifenylfosfine, tri-n-alkylfosfine of acetylacetaat.

25 Voor afscheiding en hergebruik van de hiervoor  
genoemde zeer kostbare katalysatorsystemen werden in het  
verleden reeds een aantal werkwijzen voorgesteld, waarbij  
gebruik werd gemaakt van poriemembranen zoals bijvoorbeeld  
bekend is uit US octrooi 3,645,891 en de Britse octrooien  
30 1260,733, 1312,076 en 1432,561.

Deze vroeger voorgestelde scheidingsmethoden met  
behulp van membranen van verschillende polymersoorten  
werden echter toegepast op reaktiemengsels waaruit de  
laagkokende componenten reeds waren verwijderd d.m.v. andere  
35 conventionele scheidingstechnieken zoals destillatie en/of

waren gekenmerkt door een lage selektiviteit die werd veroorzaakt door een sterke zwelling van de toegepaste membranen.

Derhalve was een dergelijke methode onvoldoende om te kunnen  
5 voldoen aan de eisen van moderne continue hydroformulerings processen, waarbij een zeer selektieve afscheiding van gevormde reaktieprodukten uit het reaktiemengsel met een aanvaardbare permeatiesnelheid gewenst is en waarbij de zeer kostbare organometaal katalysator praktisch volledig in het  
10 reaktiemengsel dient achter te blijven.

Bovendien werd er bij de bedoelde moderne continue hydroformuleringsprocessen uit kostenoverwegingen zoveel mogelijk naar gestreefd om in het reaktiemengsel geen of zo weinig mogelijk afzonderlijk oplosmiddel toe te passen omdat  
15 dit later van de gewenste produkten in een extra bewerkingsstap moet worden afgescheiden, waarbij bovendien een deel van het gewenste produkt ten gevolge van polymerisatie en/of ontleding verloren gaat.

Als oplosmiddel fungeerde bij voorkeur een meestal aanwezige  
20 overmaat van een der reaktanten of produkten.

Derhalve wordt nog steeds gezocht naar efficiëntere membraan scheidingstechnieken voor de afscheiding van bij hydroformuleringsprocessen gevormde produkten uit, de zeer kostbare organometaal katalysator  
25 bevattende, reaktiemengsels, door toepassing van voor dit doel geschikte membraanmaterialen.

Doel van de uitvinding is dan ook het verschaffen van een verbeterde, economisch aantrekkelijke membraan scheidingsmethode.

30 Als resultaat van omvangrijk onderzoek en ontwikkelingswerk werd nu verrassenderwijze zo'n beoogde membraan scheidingsmethode gevonden waarmee de produkten uit een reaktiemengsel kunnen worden gescheiden onder de heersende reaktie-omstandigheden, waarbij de in het  
35 reaktiemengsel aanwezige homogene organometaal katalysator

praktisch volledig behouden blijft, met behulp van een diffusiemembraan en toevoeging van een ontzwellingsmiddel aan het reaktiemengsel.

5 Bij de onderhavige scheidingmethode kunnen diffusiemembranen met succes worden toegepast, die bestaan uit siliconenrubbers of gemodificeerde derivaten ervan, waarin de polymeermoleculen d.m.v. cross linking zijn gekoppeld, en waarin geen echte kristallijne gebieden naast amorfe gebieden zijn aan te wijzen en waarin geen duidelijke  
10 poriestructuur aanwezig is.

Voorbeelden van zulke (gemodificeerde) siliconenrubbers zijn polydimethylsiloxaan, gehalogeneerde siliconenrubbers zoals bijvoorbeeld polytrifluorpropyl-methyl siloxaan of polychloorpropyl-methyl siloxaan  
15 (fluorsiliconenrubber of chloorsiliconenrubber) en dergelijke.

Voorbeelden van ontzwellingsmiddelen die met succes blijken te kunnen worden toegepast bij de onderhavige werkwijze zijn niet-polaire koolwaterstoffen die geen  
20 zuurstof of halogeen bevatten, zoals alkanen van 5-35 koolstofatomen en aromaten van 6-25 koolstofatomen.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm worden benzeen, xylenen, cumeen, pseudo-cumeen of naftaleen of mengsels ervan, of n-hexaan en/of hogere homologen of  
25 mengsels ervan toegepast, bijvoorbeeld spindelolie (dun-viceibare smeeroilie).

De toepassing van aromatische ontzwellingsmiddelen in combinatie met membranen van fluorsiliconenrubber verdient een bijzondere voorkeur.  
30 De ontzwellingsmiddelen worden toegevoegd aan het reaktiemengsel tot een hoeveelheid van 60 gew % en bij voorkeur in een hoeveelheid van 40-50 gew %, berekend t.o.v. het gewicht van het totale reaktiemengsel.

De siliconenrubber membranen kunnen volgens op  
35 zichzelf bekende methoden uitgaande van commercieel

beschikbare produkten worden bereid.

Volgens een praktische uitvoeringsvorm kan bijvoorbeeld een pre-polymeer bestaande uit cross linked dimethylsiloxaan in bijvoorbeeld n-hexaan worden opgelost tot een concentratie

- 5 van 5 à 10 gew % of een pre-polymeer bestaande uit fluorsiliconenrubber in hexanon worden opgelost, waarna deze oplossing wordt uitgegoten op water ter vorming van een dun membraan.

- 10 Het gevormde membraan wordt daarna van het wateroppervlak opgezogen op een poreuze steunlaag d.m.v. vacuum, gevolgd door verdere bewerking en montage volgens bekende methoden. De toegepaste dikte van de membranen is kleiner dan 50  $\mu\text{m}$  en ligt bij voorkeur tussen 1 en 20  $\mu\text{m}$  en meer bij voorkeur tussen 5 en 10  $\mu\text{m}$ .

- 15 Het membraan kan worden toegepast in de vorm van een vlakke plaat maar kan ook in andere geschikte vormen, waarbij het bestand is tegen de heersende process omstandigheden en meer in het bijzonder tegen de bij deze processen optredende temperatuur en hoge druk, worden toegepast.

- 20 Toegepaste drukken kunnen liggen in het traject van  $6 \times 10^5$  -  $280 \times 10^5$  Pa (80-4000 psig). Bij voorkeur toegepaste drukken liggen in het traject van  $10 \times 10^5$  -  $150 \times 10^5$  Pa (140-2150 psig).

- Normale process temperaturen bij de bedoelde soort  
25 hydroformuleringsreacties liggen in het traject van 0-200°C en bij voorkeur in het traject van 50-150°C.

- Het zal duidelijk zijn dat in de reaktiemengsels, waaruit gewenste produkten afgescheiden worden, naast het toegevoegde ontzwellingsmiddel ook nog een of meer polaire  
30 oplosmiddelen kunnen voorkomen, die normaliter kunnen worden toegepast voor het daadwerkelijke bereiken van een homogene oplossing van het katalysatorsysteem.

- Voorbeelden van zulke oplosmiddelen zijn dimethyl-  
acetamide, dimethylformamide, N-methylpyrrolidon, difenyl-  
35 ether, diisopropylether, tetrahydrofuran, anisool,

2,3,8-trioxanon (diglyme), methyllacetaat, butyrolakton, aceton, isobutyliketon.

Volgens een karakteristieke voorkeurs uitvoerings-  
vorm van de onderhavige werkwijze kan het bij een door een  
5 rhodiumzout met een trigesubstitueerd fosfine als ligand  
gekatalyseerde hydroformulering van  $\alpha$ -olefinen of  
 $\alpha,\omega$ -diolefinen gevormd produkt zoals butyraldehyden  
worden afgescheiden.

Gevonden werd nu bij toepassing van de werkwijze  
10 op de reaktiemengsels van de hiervoor beschreven aard, dat  
het toegepaste ontzwellingsmiddel, samen met het homogene  
katalysatorsysteem voor een zeer groot deel in de reaktor  
achterblijft, terwijl bovendien een aanzienlijk verhoogde  
concentratie van het produktpermeaat kon worden bereikt.

15 Het zal duidelijk zijn dat de werkwijze volgens de  
uitvinding in het algemeen met groot voordeel t.o.v. bekende  
methoden kan worden toegepast op reaktiemengsels die zeer  
kostbare homogene organometaal katalysatorsystemen bevatten  
voor de selektieve afscheiding van de gevormde produkten,  
20 zonder gebruik te maken van andere aanvullende,  
conventionele scheidingstechnieken en onder de process-  
omstandigheden van de gewenste hoofdreaktie.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de  
volgende gedetailleerde uitvoeringsvoorbeelden zonder echter  
25 de beschermings-omvang van de uitvinding hiertoe te beperken.

#### Voorbeeld 1

30 Een polydimethylsiloxaan membraan met een dikte  
van  $7\mu\text{m}$ , aangebracht op een teflondrager, bestaande uit een  
microfilter met  $0.5\mu\text{m}$  poriën, werd toegepast voor de  
scheiding van een hydroformuleringsreaktiemengsel, dat als  
af te scheiden produkt Dobanol<sup>®</sup> ( $\text{C}_8$ -alcoholen) en als  
35 katalysator cobalt-tricarbonyl-trifenylfosfine bevatte.

De bedrijfstemperatuur was 100°C en de permeatiedruk 29 bar (CO druk).

Het cobaltgehalte werd gemeten d.m.v. titratie en infrarood analyse van de katalysator.

- 5 De verkregen resultaten zijn vermeld in de hierna volgende tabel 1.

TABEL 1

|    |                     |  |                         |           |               |
|----|---------------------|--|-------------------------|-----------|---------------|
| 10 | voeding             | volumestroom<br>kg/m <sup>2</sup> -dag | cobaltgehalte (ppm) in: |           | retentie<br>% |
|    |                     |  | voeding                 | retentaat | permeaat      |
|    | Dobanol®            | 216                                    | 840                     | 1200      | 150           |
| 15 | reaktie-<br>mengsel | 179                                    | 840                     | 1930      | 160           |
|    | Dobanol®+           | 133                                    | 600                     | 910       | 18            |
|    | 40 %                |  |                         |           |               |
| 20 | spindelolie         | 110                                    | 600                     | 1344      | 24            |

$$\text{Retentie} = \frac{\text{conc. in voeding} - \text{conc. in permeaat}}{\text{conc. in voeding}} \times 100 \%$$

25

Voorbeeld 2

- 30 Een fluorsiliconenrubber membraan met een dikte van 2µm op een Celgard® dragerlaag (microporeus polypropyleen met een porie-afmeting van 0,2 + 0,02 µm), werd toegepast voor de scheiding van een hydroformulerings-reaktiemengsel dat heptanal en hexeen (resp. 83 gew % en 35 17 gew %) en een rhodium-trifenylfosfine katalysator

bevatte.

De bedrijfstemperatuur was 22-24°C en de permeatiedruk was 39 bar (pompdruk).

Het rhodiumgehalte werd bepaald d.m.v. colorimetrische analyse.

5

De verkregen resultaten zijn vermeld in de hierna volgende tabel 2.

10

TABEL 2

|    | voeding  | vol.stroom<br>kg/m <sup>2</sup> -dag | rhodium gehalte (ppm) |           | retentie |      |
|----|--|--------------------------------------|-----------------------|-----------|----------|------|
|    |  |                                      | voeding               | retentaat | permeaat | (%)  |
| 15 | reaktiemengsel                                 | 5700                                 | 70                    | 94        | 33       | 53   |
|    | 50 gew% reakt.<br>mengsel + 50<br>gew% toluene | 310                                  | 35                    | 44        | < 2      | > 95 |
| 20 | 50 gew% reakt.<br>mengsel + 50<br>gew% hexaan  | 730                                  | 35                    | 51        | 2        | 94   |



CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het afscheiden van produkt uit een homogeen katalysatorsysteem-bevattend reaktiemengsel met behulp van een membraan met het kenmerk dat de scheiding van produkt wordt uitgevoerd met behulp van een diffusiemembraan waarbij aan het reaktiemengsel een ontzwellingsmiddel is toegevoegd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat een diffusiemembraan wordt toegepast bestaande uit siliconenrubbers of gemodificeerde derivaten ervan.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 en 2, met het kenmerk dat in de toegepaste siliconenrubbers of gemodificeerde derivaten ervan waarin geen echte kristallijne gebieden naast amorse gebieden zijn te onderscheiden en waarin geen duidelijke poriestructuur aanwezig is, de polymeermoleculen d.m.v. cross-linking zijn gekoppeld.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat als membraanmateriaal polydimethyl siloxaan of gehalogeneerde siliconenrubbers worden toegepast.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat als membraanmateriaal polytrifluorpropyl-methyl siloxaan of polytrichloorpropyl-methyl siloxaan wordt toegepast.
6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk dat als ontzwellingsmiddel niet-polaire koolwaterstoffen, die geen zuurstof of halogeen bevatten worden toegepast.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat als ontzwellingsmiddel alkanen van 5-35 koolstofatomen worden toegepast.

5           3. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat als ontzwellingsmiddel aromaten van 6-25 koolstofatomen worden toegepast.

9. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk  
10 dat n-hexaan en/of hogere homologen worden toegepast.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk dat spindelolie wordt toegepast.

15           11. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk dat benzeen, xylenen, cumeen, pseudo-cumeen of naftaleen of mengsels ervan worden toegepast.

13. Werkwijze volgens conclusie 1-11, met het  
20 kenmerk dat een ontzwellingsmiddel wordt toegepast in een hoeveelheid tot 60 gew %, berekend t.o.v. het gewicht van het totale reaktiemengsel.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het  
25 kenmerk dat een ontzwellingsmiddel wordt toegepast in een hoeveelheid van 35-55 gew %.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het  
kenmerk dat een ontzwellingsmiddel wordt toegepast in een  
30 hoeveelheid van 45-50 gew %.

15. Werkwijze volgens conclusie 1-14, met het kenmerk dat de dikte van het toegepaste membraan kleiner is dan 50  $\mu$ m.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk dat de dikte van het toegepaste membraan ligt tussen 1 en 20  $\mu\text{m}$ .

5            17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk dat de dikte van de toegepaste membraan ligt tussen 5 en 10  $\mu\text{m}$ .

10           18. Werkwijze volgens conclusie 1-17, met het kenmerk dat het homogeen katalysatorsysteem bestaat uit een rhodium-fosfine katalysator.

15           19. Werkwijze volgens conclusie 1, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven, met verwijzing naar de voorbeelden.

20. Katalysatorsystemen-bevattende concentraties, voor zover verkregen door afscheiden van product uit reactiemengsels met behulp van de werkwijze volgens conclusie 1.

***This Page Blank (uspto)***